

Multidimenzionální charakterizace polyelektrolytů a interpolyelektrolytových komplexů ve vodných roztocích

Abstrakt:

Tato dizertační práce se zabývá studiem polyelektrolytů a jejich samoskladby ve vodných roztocích. Byly charakterizovány morfologie a ionizační stav jednotlivých řetězců i samoorganizovaných struktur vzniklých asociací s opačně nabitými částicemi. Zvláštní pozornost byla věnována regulaci náboje v krátkých i dlouhých slabých polyelektrolytech ve vodných roztocích za účelem hlubšího porozumění jejich odezvě na pH roztoku. Sledování změn ionizačního stavu a náboje oligopeptidů složených z 5 kyselých a 5 bazických aminokyselin vyvolaných změnou pH roztoku umožnilo zkoumat vzájemné působení souhlasně i opačně nabitých skupin. Ukázalo se, že intramolekulární elektrostatické interakce a konformační flexibilita vedly k potlačení celkového náboje a posílení ionizace peptidů.

Pro získání představ o lokální koncentraci H^+ iontů v blízkosti polyelektrolytového řetězce byla struktura polyelektrolytu modifikována připojením fluorescentního pH indikátoru na konec polymerního řetězce. Bylo zjištěno, že efektivní pK tohoto indikátoru neodpovídá zcela přesně lokální koncentraci H^+ iontů a že tato neshoda je způsobena koncentračními fluktuacemi protiontů, konformačním chováním polyelektrolytu a interakcemi mezi fluoroforem a polymerním řetězcem.

Dále je práce zaměřena na studium samoskladby polyelektrolytů s opačně nabitými nízkomolekulárními látkami, proteiny, homopolymery a blokovými polyelektrolyty. Schopnost multivalentních aniontových komplexů železa se vázat na polyelektrolytové řetězce byla studována na sérii polykationtů na bázi polythiofenu. Jejich silná vazebná afinita byla pozorována pomocí zhášení fluorescence tohoto polyelektrolytu i stopovými množstvými komplexních aniontů, což ukazuje na aplikační potenciál těchto polythiofenů jakožto luminiscentních senzorů.

Věnovali jsme též pozornost samoorganizovaným asociátům dvoublokových a trojblokových polyelektrolytů ve vodných roztocích. Vznik komplexů mezi polyaniontem a dvojité hydrofilním blokovým kopolymerem sestávajícím z polykationtového bloku a neutrálního hydrofilního bloku byl studován pomocí fluorescenční značky navázané na konec polyaniontového řetězce. Vzniklé komplexy měly strukturu micel s fluidním jádrem tvořeným interpolyelektrolytovým komplexem (IPEC), jehož náboj bylo možné upravit změnou poměru koncentrací obou polymerů. Jakožto alternativní postup k přípravě dynamických (tj. kineticky nezamrzlých micel) jsme studovali samoskladbu amfifilních dvoublokových a trojblokových polyelektrolytů obsahujících hydrofobní blok s nízkou teplotou skelného přechodu. Byla prokázána schopnost vzniklých micel solubilizovat i uvolňovat hydrofobní nízkomolekulární látky i jejich schopnost tvořit komplexy s opačně nabitými částicemi, zejména s proteiny a dvojité hydrofilními blokovými polyelektrolyty. Ukázalo se, že morfologie, stabilita a náboj

polyelektrolytové slupky vzniklých komplexů silně závisí na iontové síle a na molárním poměru opačně nabitých skupin.

Klíčová slova: polyelektrolyt, blokový kopolymer, enkapsulace, uvolňování, interpolyelektrolytový komplex, amfolyt, peptid, protein, pH, micela, vesikula, rozptyl, mikroskopie, kalorimetrie, NMR, titrace